

**SIZING AGENT FOR CARBON FIBER**

**Patent number:** JP63105178  
**Publication date:** 1988-05-10  
**Inventor:** SAITO MAKOTO; TOKI HIROSHI; MIYAZAKI MAKOTO; INOUE HIROSHI  
**Applicant:** TOA NENRYO KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** D06M13/16; D06M13/18  
**- european:**  
**Application number:** JP19860250543 19861021  
**Priority number(s):** JP19860250543 19861021

**Report a data error here**

Abstract not available for JP63105178

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-105178

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月10日

D 06 M 13/18  
13/16

6768-4L  
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維用サイジング剤

⑯ 特 願 昭61-250543

⑰ 出 願 昭61(1986)10月21日

⑱ 発 明 者	齊 藤 誠	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-4-6
⑱ 発 明 者	土 岐 博	埼玉県比企郡滑川町羽尾1064
⑱ 発 明 者	宮 崎 誠	埼玉県坂戸市柳町4-3
⑱ 発 明 者	井 上 寛	埼玉県入間郡三芳町北永井852-77
⑲ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 滝田 清暉	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維用サイジング剤

2. 特許請求の範囲

1) 不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルとジオールとから合成される両末端に不飽和結合を有する不飽和エーテル及び／又は前記グリシジルエステルとジカルボン酸とから合成される、両末端に不飽和結合を有する不飽和エステル化合物を主成分とする炭素繊維用サイジング剤。

2) 不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルがアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸のグリシジルエステルの中から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維用サイジング剤。

3) ジオールが、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びそれらのアルキレンオキシド付加物の中から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維用サイジング剤。

4) ジカルボン酸が、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸の中から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維用サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

《産業上の利用分野》

本発明は炭素繊維用サイジング剤に関する。更に詳しくは、本発明は炭素繊維複合材料を製造するに適した、炭素繊維用サイジング剤に関する。

《従来の技術》

従来、自動車、航空機その他の各種産業分野において、軽量、高強度、高弾性率等の性質を有する高性能素材の開発が要望されていた。近年、このような要望に対し開発された炭素繊維の優れた素材性能が認められつつあり、その応用範囲がスポーツグッズ、建材等を中心に急速に広がっている。これらの各種分野への応用は、主として、炭素繊維とエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱

硬化性樹脂や、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリカーボネート、線状ポリエステル等の熱可塑性樹脂等をマトリックス樹脂とした複合材料の形でなされている。

この場合、複合材料の製造工程における炭素繊維の糸扱いを良好なものとするために、集束剤を使用することが知られているが、更に、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性は炭素繊維の表面処理によって改良され、かかる観点から上記集束剤の選択が重要であることも知られている。

即ち、一般に、表面処理剤で処理された炭素繊維は、使用した表面処理剤に依存して、マトリックス樹脂との接着性が変化する。従って、例えば複合化のマトリックスとしてエポキシ樹脂を使用する場合には、これと複合化する炭素繊維には、エポキシ樹脂との接着性を改善する目的で選択されたエポキシ系のサイジング剤を適用する必要がある。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、複合化の成形サイクルの短縮化

が要求され、成形コストの低減が要求されるに従い、最近においては、硬化時間の短い不飽和ポリエステル（UP）やビニルエステル樹脂（VE）との複合化が重要となってきた。この場合、炭素繊維にエポキシ系のサイジング剤を適用した従来法においては、炭素繊維と不飽和ポリエステル又はビニルエステルとのなじみが悪く、接着性の指標であるマトリックス樹脂と炭素繊維間の層間剪断強度（ILSS）が低く、実用に耐えないという欠点があった。

特公昭59—43298号公報には、かかる欠点を改良したサイジング剤が開示されているが、尚ILSSが十分ではない。

一般にサイジング剤は、溶剤に溶解させたりエマルジョンとして分散させた後、ディッピング等の適当な手段によって繊維に付与され、次いで乾燥される。この時、溶媒や分散媒が蒸発し、次いでサイジング剤自身が融解して繊維の表面を薄く覆って被膜を形成し、それによって繊維の集束性を改善する。従って、サイジング剤の繊維に対す

る付着性が十分に良好であると同時に、マトリックス樹脂との接着性が強固となることが好ましい。

本発明者等は、反応性の二重結合を有する不飽和ポリエステル化合物が、不飽和ポリエステル又はビニルエステルをマトリックス樹脂として使用する場合に、マトリックス樹脂と架橋してカップリング効果を発揮するので極めて良好な結果が得られること、及びサイジング剤の分子量が均一である程製品性能にバラツキが生ぜず良好であることを見出し本発明に到達した。

従って、本発明の第1の目的は、不飽和ポリエステル及びビニルエステルとの複合化に適した分子量の揃った炭素繊維のサイジング剤を提供することにある。

本発明の第2の目的は、接着性の良好な、炭素繊維と不飽和ポリエステル又はビニルエステルの複合材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、炭素繊維を用いた複合材料の成形サイクルを短縮化する方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明の上記の諸目的は、不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルとジオールとから合成される、両末端に不飽和結合を有する不飽和エーテル及び／又は前記グリシジルエステルとジカルボン酸とから合成される、両末端に不飽和結合を有する不飽和エステル化合物を主成分とする炭素繊維用サイジング剤によって達成された。

本発明で使用する不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステルは、ジオール類又はジカルボン酸類と反応してエーテル結合又はエステル結合を形成する反応性の二重結合を有する化合物の中から1種又は2種以上を任意に選択することができる。このようなグリシジルエステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸のグリシジルエステルを挙げることができる。これらのグリシジルエステルは、公知の方法によって製造することができる。

本発明で使用するジカルボン酸は、前記グリシジルエステルが有するエポキシ環と反応してエス

テル結合を形成する化合物の中から任意に選択することができる。このようなジカルボン酸としては、例えばオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の他マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸及びアリルマロン酸等の不飽和ジカルボン酸を挙げることができる。

一方、ジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールA及びそのアルキレンオキシサイド付加物、ビスフェノールF及びそのアルキレンオキシサイド付加物、ビスフェノールS及びそのアルキレンオキシサイド付加物等を挙げることができる。ここで、アルキレンオキシサイドとは、エチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイド等を意味する。

本発明のサイジング剤は、上記のジカルボン酸類及びジオール類から選択された少なくとも1種の化合物とグリシジル化合物とを公知の方法によって反応せしめることにより容易に製造することができる。反応は無溶剤の系で行っても溶剤系で

行っても良い。後者の場合には反応終了後溶剤を除去して、本発明のサイジング剤を得ることができる。

本発明のサイジング剤は、使用するジオール類を選択することにより、水に分散する自己乳化型とすることができる他、サイジング剤としての分子量を大きくすることにより、炭素繊維の糸束の集束性を向上させたり、サイジング剤としての分子量を小さくすることにより剛直性や柔軟性を改善することもできる。

#### 〈作用〉

本発明のサイジング剤に含有される—OH基や

$\text{—C—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 結合は、炭素繊維表面に存在する—COOHや—OH等の官能基と親和性が高い一方、サイジング剤中の二重結合は、マトリックスである不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂中の二重結合と架橋反応して強固な結合を形成することができる。

従って本発明のサイジング剤は、炭素繊維表面

とマトリックス樹脂の双方に結合するカップリング効果を有するので、炭素繊維とマトリックス樹脂とを強固に接着せしめることができる。

本発明で使用する炭素繊維としては公知のものの中から適宜選択することができる。所謂ポリアクリロニトリル系の繊維であっても、ピッチ系の繊維であっても良い。

これらの炭素繊維の表面に、サイジング剤をコーティングするに際しては、本発明のサイジング剤を、例えばメチルエチルケトンのような適当な溶剤に溶解したり、水—エマルジョンの形で分散した後、スプレー塗布、ディップ塗布等公知の方法を適宜採用することができる。この場合、炭素繊維の表面にサイジング剤が付着し易い様に、炭素繊維の表面を予め電解酸化等の方法によって酸化処理しておくことが好ましい。

又、サイジング剤は、経費及び作業環境等の観点から水—エマルジョン型の溶液とすることが好ましい。

本発明においてはこれらの塗布溶液に、サイジ

ング後の繊維の耐摩耗性を向上せしめる為に、脂肪族アルコールエステル類（例えばオレイルオレート等）等の平滑剤を適宜添加することができる。

本発明のサイジング剤はマトリックス樹脂との接着性が良好であり、容易に強固な複合材料を形成することができる。この場合に使用するマトリックス樹脂の具体例としては、例えばエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリカーボネート、線状ポリエステル等の熱可塑性樹脂等を挙げることができるが、これらの中でも、特にサイジング剤が有する二重結合と架橋し得る不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂が好ましい。

複合材料を形成せしめる場合のマトリックス樹脂の硬化条件としては、公知の条件の中から適宜選択して採用することができる。

このようにして得られた複合材料の接着強度は、

層間剪断強度 (ILSS) 測定 (ショートビーム法) によって評価することができる。この具体的な方法は、例えば炭素繊維含有率60容積%の一方向CFRP (炭素繊維マトリックス樹脂複合物) を作製し、2mm厚×6mm巾×14mm長さの試験片に、支点間距離が10mmとなるように支点を設け、クロスヘッドスピード1mm/分とした場合のILSSを測定するものである。

#### (発明の効果)

本発明のサイジング剤は、サイジング後の炭素繊維の糸扱いを容易とすることができるのみならず、不飽和ポリエステルやビニルエステルとのなじみも良く、架橋反応によって結合することもできるので、これらの樹脂と強固に接合することができ、容易に高性能の複合材料を形成することができる。又、不飽和ポリエステルやビニルエステルの硬化速度は、エポキシ樹脂の硬化速度よりも極めて迅速であるので、本発明によって、従来主として使用していたエポキシ樹脂の代わりに不飽和ポリエステルやビニルエステルを使用すること

ができ、これによって複合化の成形サイクルを短縮化することができる。又、複合物のコストの低減も計られるので、本発明は極めて有意義である。

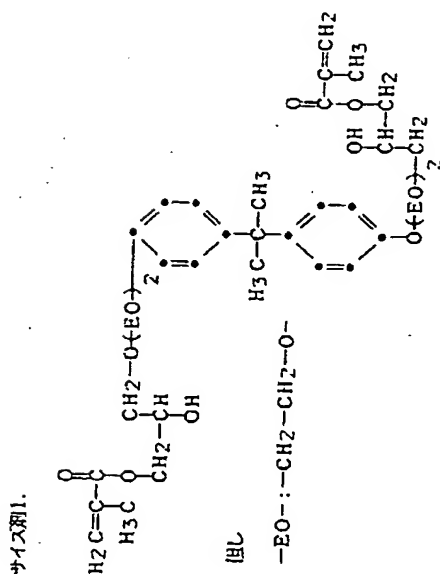
以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 合成例1.

1ℓのフラスコにビスフェノールAの両側にエチレンオキシドを2モルずつ付加した4モル付加物404g (1モル)、3フッ化ホウ素エーテラート (付加反応促進剤) 1.2ml、ハイドロキノンエチルエーテル (重合抑制剤) 2.0gを仕込み、40℃～50℃にて攪拌しつつ、グリシジルメタクリレート284g (2モル) を30分間で滴下し、更に50℃にて1時間攪拌した後KOH水溶液にて触媒を中和し、減圧脱水、蒸留し、サイジング剤1を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。

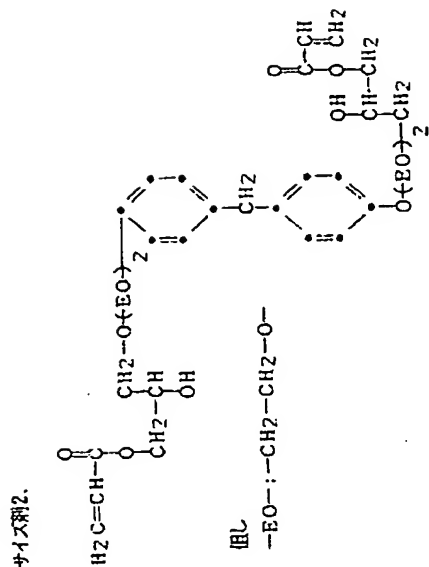
#### 合成例2.

合成例1で使用した4モル付加物404gの代わりに、ビスフェノールFの両側にエチレンオキシド2モルずつを付加した4モル付加物376g (1モル) を用い、グリシジルメタクリレート284gの代わりにグリシジルアクリレート256g (2モル) を使用した他は、合成例1と全く同様にしてサイジング剤2を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。



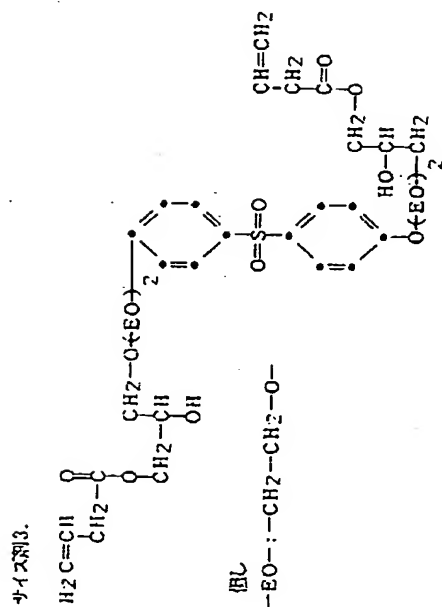
### 合成例 3 .

反応物としてビスフェノール S の両側にエチレンオキシド 2 モルずつを付加した 4 モル付加物 426 g (1 モル) とグリシジルビニルアセテート 284 g (2 モル) を使用した他は、合成例 1 と同様にしてサイジング剤 3 を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。



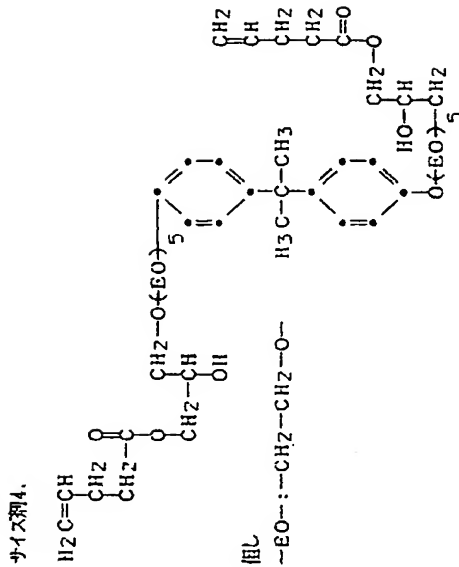
#### 合成例 4 .

反応物としてビスフェノール A の両側にエチレンオキサイド 5 モルずつを付加した 10 モル付加物 668 g (1 モル) とグリシジルアリルアセテート 312 g (2 モル) を使用した他は、合成例 1 と同様にしてサイジング剤 4 を得た。このサイジング剤は水—エマルジョンの形で使用することができた。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は改式の構造を有する事が確認された。



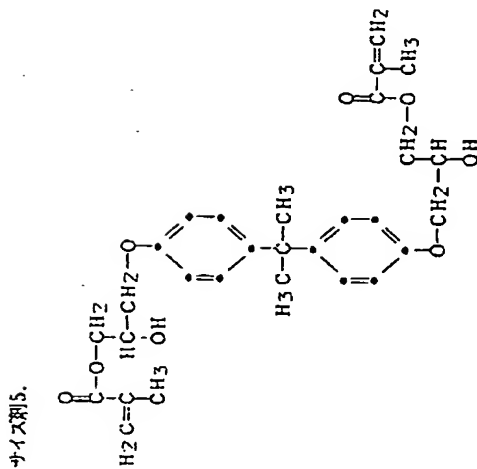
## 合成例 5.

攪拌装置、温度計、N<sub>2</sub> ガス導入管、試薬注入管及び排気口を付した反応器に、溶媒のトルエン 1.000 ml、ビスフェノール A 22.8 g (1 モル)、3 フッ化ホウ素エーテラート 1.2 ml、ハイドロキノノンモノエチルエーテル 2.0 g を仕込み 100℃ ~ 110℃ で攪拌しつつ、グリシジルメタクリレート 28.4 g (2 モル) を 30 分間で滴下し、更に 1 時間攪拌後冷却し、KOH 水溶液にて触媒を中和、純水にて洗浄後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を除去して、サイジング剤 5 を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。



## 合成例 6.

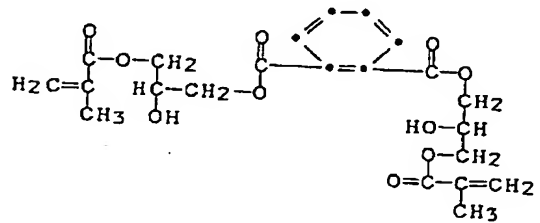
合成例 5 で使用したと同様の反応器に、溶媒のピリジン 1.000 ml、テレフタル酸 16.6 g (1 モル)、3 フッ化ホウ素エーテラート 1.2 ml、ハイドロキノノンモノエチルエーテル 2.0 g を仕込み、100℃ ~ 115℃ にて攪拌しつつ、グリシジルメタクリレート 28.4 g (2 モル) を 30 分間で滴下し、更に 1 時間攪拌した後冷却し、KOH 水溶液で触媒を中和、水洗後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去しサイジング剤 6 を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。



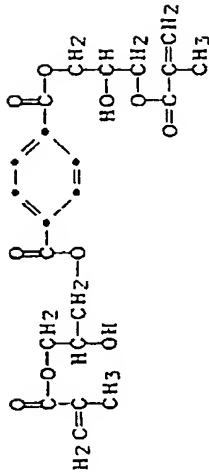
## 合成例 7.

ジカルボン酸としてイソフタル酸 166 g (1 モル) を使用した他は合成例 6 と全く同様にしてサイジング剤 7 を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。

## サイジング剤 7.



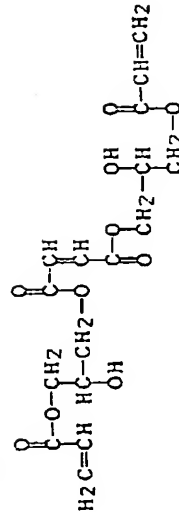
サイジング剤 6.



## 合成例 8.

1 l のフラスコにマレイン酸 116 g (1 モル)、3 フッ化ホウ素 1.2 ml、ハイドロキノンモノエチルエーテル 20 g を仕込み、40℃～50℃にて攪拌しつつ、グリンジルアクリレート 256 g (2 モル) を 30 分間で滴下した後、更に 1 時間攪拌した。反応終了後 KOH 水溶液にて触媒を中和し、減圧脱水、濾過してサイジング剤 8 を得た。得られたサイジング剤について、クロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR スペクトル等により分析した結果、主成分は次式の構造を有する事が確認された。

サイジング剤 8.





## 実施例実験内容

下記に示す炭素繊維、CF-1、CF-2、及び実施例1～8で製造した本発明のサイジング剤並びに比較用のエポキシ系サイジング剤を使用して、ユビカー3140（日本ユビカ特製不飽和ポリエステル樹脂の登録商標）、ポリセト-2167（日立化成特製不飽和ポリエステル樹脂の登録商標）及び、ネオボール-8250H（日本ユビカ特製ビニルエステル樹脂の登録商標）との複合材料を製造し、層間接着強度（以下ILSSと略記）を測定した。比較のエポキシ系サイジング剤としては、ビスフェノールA系エポキシサイジング剤（油化シェル特製、エビコート828）を常法に従って使用した。

## 1) CF-1の製造

石油ピッチを熱重縮合反応させ、約55%の光学的異方性を有する軟化点約235℃の炭素質ピッチを得た。このピッチを370℃で円筒型遠心分離装置で分離して、98%の光学的異方性を有するピッチを分離した。

量%の、一方向強化炭素繊維複合材料(CFRP)を得た。

## 4) ILSSの測定

得られた複合材料から2mm厚さ×6mm幅×14mm長さの試験片を切り出し、該試験片を用いて、支点間距離10mm、クロスヘッドスピード1mm/分でショートビーム法によってILSS(kg/mm<sup>2</sup>)を測定した。

## 実施例1.

炭素繊維としてCF-1、マトリックスとして日立化成特製不飽和ポリエステル樹脂（ポリセト-2167®）を使用した場合は次の通りであった。

表1

サイジング剤		溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)(Kg/mm <sup>2</sup> )	ILSS
比較例	未サイズ	——	——	——	7.1
本発明	①	MEK	3.0	2.0	8.2

このようにして得られたピッチを紡糸し、不陸化した後、約1,500℃で焼成を行い高強度の炭素繊維を得、次いでサイジング処理に十分適した表面とするために、繊維の表面を電解酸化によって酸化処理を行い、炭素繊維CF-1を作製した。

## 2) CF-2の製造

東レ特製のPAN系高強度炭素繊維(T-300®)を、メチルエチルケトンを使用して二昼夜超音波洗浄器中で脱サイズして、炭素繊維CF-2を作製した。

## 3) 複合材料の製造

複合材料の製造は、各マトリックス樹脂100部に対して、ベンゾイルパーオキサイド（化薬ヌーリー特製カドックスB-CH50®）2部及び、パーオキシ・ジ・カーボネート（化薬ヌーリー特製パーカドックス16®）0.6部を硬化剤として用い炭素繊維に含浸させた。金型にセットし、80℃で1時間プレスした後、オープンにて150℃で1時間加熱硬化させて炭素繊維含量60容

本発明	②	MEK	3.0	1.9	8.1
本発明	③	MEK	3.0	2.0	8.3
本発明	④	MEK	3.0	1.9	8.2
比較例	エポキシ	MEK	3.0	1.9	7.5

表1の結果は本発明のサイジング剤が、高強度ピッチ系炭素繊維と不飽和ポリエステルマトリックスとの複合化に極めて有効であることを実証するものである。

## 実施例2.

炭素繊維としてCF-1、マトリックスとして日本ユビカ特製ビニルエステル樹脂（ネオボール-8250H®）を使用した場合は次の通りであった。

表2

サイジング剤	溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS (Kg/mm <sup>2</sup> )
比較例	未サイズ	—	—	7.5
本発明	① MEK	3.0	2.0	9.0

## 特開昭63-105178(9)

本発明	⑤	MEK	3.0	2.0	9.2
本発明	⑥	MEK	3.0	1.8	8.7
比較例	エポキシ	MEK	3.0	1.9	7.9

表2の結果は、本発明のサイジング剤が、高強度ビッチ系炭素繊維とビニルエステルマトリックスとの複合化に極めて有効であることを実証するものである。

実施例3.

炭素繊維としてCF-2、マトリックスとしてポリセト-2167⑩を使用した場合は次の通りであった。

表3

サイジング剤		溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS (kg/mm <sup>2</sup> )
比較例	未サイズ	—	—	—	7.2
本発明	①	MEK	3.0	1.9	8.3
本発明	②	MEK	3.0	1.8	8.1
本発明	③	MEK	3.0	1.8	8.9
本発明	④	MEK	3.0	1.8	9.1
本発明	⑤	MEK	3.0	1.8	8.8
本発明	⑥	MEK	3.0	1.7	8.9
比較例	エポキシ	MEK	3.0	1.9	8.0

表4の結果は、PAN系炭素繊維とビニルエステルマトリックスの複合化に対しても、本発明のサイジング剤が有効であることを実証するものである。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田清輝(他1名)

本発明	⑦	MEK	3.0	1.8	8.1
比較例	エポキシ	MEK	3.0	1.9	7.4

表3の結果は本発明のサイジング剤が、PAN系炭素繊維と不飽和ポリエステルマトリックスとの複合化に有効である事を実証するものである。  
実施例4.

炭素繊維としてCF-2、マトリックスとしてネオボール-8250H⑪を使用した場合は次の通りであった。

表4

サイジング剤		溶媒	濃度 (重量%)	付着量 (重量%)	ILSS (kg/mm <sup>2</sup> )
比較例	未サイズ	—	—	—	7.6
本発明	①	MEK	3.0	1.9	9.1
本発明	②	MEK	3.0	1.8	8.9
本発明	③	MEK	3.0	1.9	9.0
本発明	④	水	2.5	1.7	9.1